

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DERWENT-ACC-NO: 1990-168384  
DERWENT-WEEK: 199022  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Water dispersible anti:clouding resin for coating windows etc. - prepd.  
by graft polymerising and/or (meth)acrylonitrile with water soluble polymer

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI TOATSU CHEM INC[MITK]

PRIORITY-DATA: 1988JP-0261384 (October 19, 1988)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
JP 02110119 A	April 23, 1990	N/A
000	N/A	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP02110119A	N/A	1988JP-0261384
October 19, 1988		

INT-CL\_(IPC): C03C017/32; C08F291/00 ; C09D151/00

1,2,4-6

ABSTRACTED-PUB-NO: JP02110119A  
BASIC-ABSTRACT: Resin is prepd. by graft polymerising 0.1-10.0 wt. pts. vinylic monomers comprising methyl (meth)acrylate and/or (meth)acrylonitrile with 1.0 wt. pt. water-soluble polymer.

Pref. vinylic monomers comprise at least 50 wt.% methyl (meth)acrylate and/or (meth)acrylonitrile and up to 50 wt.% other monomer (acrylate ester (e.g. ethyl-, butyl-, isobutyl, or 2-ethylhexyl (meth)acrylate), aromatic vinylic monomer (e.g. styrene or alpha-methylstyrene), vinyl ester (e.g. vinyl acetate or -propionate), unsatd. carboxylic acid (e.g. (meth)acrylic or itaconic acid) or acrylamide (e.g. (meth)acryl amide, N-methylol

(meth)acrylamide or  
2-hydroxy-ethyl (meth)acrylamide)) and blended opt. with a  
crosslinking monomer  
(e.g. divinyl benzene, ethylene glycol di(meth)-acrylate,  
1,3-butylene glycol  
di(meth)acrylate, diallyl phthalate etc.). The  
water-soluble polymer is e.g.  
PVA prep'd. by hydrolysing polyvinyl acetate to one of  
various saponification  
degree, polyacrylamide, polyvinyl pyrrolidone,  
polyhydroxyethyl-acrylate,  
hydroxyethyl cellulose, hydroxyethylmethyl cellulose, CMC  
cellulose, casein,  
gelatin, starch, etc.

USE/ADVANTAGE - The resin is hydrophilic and provides  
coated film having high  
durability. It is used for coating window and mirror in a  
bathroom, window  
glass for motorcars and electric cars, eyeglasses, goggles,  
traffic marks,  
agricultural film, etc.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

WATER DISPERSE ANTI CLOUD RESIN COATING WINDOW PREPARATION  
GRAFT POLYMERISE  
METHO ACRYLONITRILE WATER SOLUBLE POLYMER

DERWENT-CLASS: A18 A82 G02

CPI-CODES: A04-D03; A04-F06E; A10-C03; A12-B01E; A12-L03;  
A12-R04; A12-T04A;  
G02-A05;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0444S; 0446S ; 0479S ;  
0642S ; 0673S ; 0708S  
; 0745S ; 0817S ; 0835S ; 1078S ; 1126S ; 1130S ; 1740U ;  
5020U ; 5329U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0206 0043 0226 0231 2020 2029 2030 2318 2378  
2504 2509 3250 3251  
2575 2605 2609 2622 2662 2667 3255 2690 2695 2715 2718 2726  
3267 2765 2794 2827

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-110119

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>C 08 F 291/00  
C 03 C 17/32  
C 09 D 151/00

識別記号

MPZ  
A  
PGX

庁内整理番号

7142-4J  
8017-4G  
7142-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)4月23日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 防曇用樹脂

⑯ 特 願 昭63-261384

⑰ 出 願 昭63(1988)10月19日

⑱ 発 明 者 桜 井 信 二 郎 神奈川県横浜市戸塚区矢部町1541  
 ⑱ 発 明 者 辻 順 子 神奈川県中郡大磯町国府新宿222-2-4-442  
 ⑱ 発 明 者 柳 原 壯 神奈川県茅ヶ崎市円蔵600番地9-408  
 ⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

防曇用樹脂

## 2. 特許請求の範囲

(1) 水溶性高分子 1.0重量部に対してメチル(メタ)アクリレートおよびまたは(メタ)アクリロニトリルを主成分とするビニル系単量体を 0.1~10.0重量部グラフト重合した水分散性防曇用樹脂。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は防曇用樹脂に関するものである。

更に詳しくは、ガラス、プラスチック材料等よりなる各種成形品、フィルムの表面に塗布することにより防曇性を付与し、かつ長期にその効果が持続しうる防曇用樹脂に関する。

(従来の技術)

無機ガラス、透明セラミック、プラスチック材料などはその透明性を利用して、家屋のガラス、列車、電車その他の車輛の窓ガラス、或いは家屋

内の鏡、眼鏡レンズ、ゴーグル等に用いられる。

しかしながら、これら各種製品は、使用する雰囲気湿度、温度等の条件により、その表面に水蒸気が微細に凝縮し、その結果表面に曇りが生じ、視界がきかなくなるという大きな欠点を有する。交通標識では、自然条件によりその表面に曇りを生じた場合、標識の内容が判読できず大きな事故となる可能性がある。又、農業用フィルムでは曇りのため太陽光線が透過しにくくなり、植物の成育に悪影響をきたす。

(発明が解決しようとする課題)

このような問題点を解決するためには、ガラスやプラスチック材料の表面に防曇性を付与すれば良く、たとえば各種の界面活性剤のような親水性物質やポリビニルアルコールを塗布したり、プラスチック材料の場合練り込んで成形するか、成形后その表面に塗布したりする方法で防曇性を付与している。しかしながら、この方法では水によってこれらの親水性物質が流し去られ、長期に防曇性を付与することはできず耐久性がない。

この欠点を改良するため、特公昭56-34219にはビトロキシ基を持った親水性のアクリル酸エステル系樹脂を架橋剤を用いて架橋し、水不溶化を行い、耐久性を付与する方法が提案されている。しかしながら、この方法では架橋させることにより膜自体の親水性が損なわれ、初期の目的の防曇性が低下し、十分満足しうるものが得られないという欠点を有する。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記の様な欠点を改善するため親水性を損なわず、かつ耐久性のすぐれた皮膜をつくる親水性のポリマーを合成することに成功し、本発明に至った。

すなわち、本発明は水溶性高分子 1.0重量部に対してメチル(メタ)アクリレートおよびまたは(メタ)アクリロニトリルを主成分とするビニル系単量体を 0.1~10.0重量部グラフト重合した水分散性防曇用樹脂を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられる水溶性高分子としてはポリ

み合わせて用いることもできる。この場合はメチル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリロニトリルの総量は全ビニル系単量体中50重量%以上が好ましいが、前記ガラス転移点を考慮して決定される。

他のビニル系単量体としては、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、(メタ)アクリル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等が例示でき、通常の水溶性重合および乳化重合に用いられる官能基単量体を単独または組み合わせて使用することができる。

また、粒子内架橋を目的に1分子中に重合性不飽和結合を2個以上保有する架橋性単量体を必要

酢酸ビニルを加水分解して得られる分子量、鹼化度の異なる各種ポリビニルアルコール類、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリヒドロキシエチルアクリレート等の合成高分子やヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロースエーテル類、カゼイン、ゼラチン、澱粉及びそれらの誘導体を含む天然高分子が用いられる。中でも完全鹼化又は部分鹼化ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロースが好ましく用いられる。

水溶性高分子にグラフトするビニル系単量体は、塗膜の硬度、耐汚染性、耐水性、耐候性等の点からグラフトポリマーのガラス転移点が好ましくは60℃以上、更に好ましくは80℃となるように選択される。このような観点からメチル(メタ)アクリレート又は(メタ)アクリロニトリルが単独または組み合わせて使用される。さらにこれらを主成分とし必要に応じて他のビニル系単量体を組

に応じて用いることもできる。例えばジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート等である。

以上に示される様な各種ビニル系単量体を必要に応じて単独または組み合わせて、前記メチル(メタ)アクリレートおよびまたは(メタ)アクリロニトリルとともに共重合して用いることができる。

得られるグラフトポリマーのガラス転移点は上述の如く60℃以上が好ましく、更に好ましくは80℃以上である。ガラス転移点が60℃未満では硬度が不足し、汚染性、耐久性に劣り実用的でない。

水溶性高分子とこれにグラフト重合するメチル(メタ)アクリレート及び又は(メタ)アクリロニトリルを主成分とする全ビニル系単量体の比は、水溶性高分子 1.0重量部に対して 0.1~10.0重量部である。好ましくは 0.3~5重量部である。

0.1重量部未満では耐水性が十分でなく、耐久性に劣り、10重量部を超えると造膜性及び接着性が

劣り単独では使用できず実用的ではない。

本発明のグラフト重合水分散性樹脂は、通常以下に示す方法により製造されるが、特に限定をうけるものではない。すなわち、水溶性高分子は濃度 2.0～30重量%になる様溶解し、窒素ガス置換下に所定の重合温度（通常は20～80℃）に昇温し、重合開始剤を加え、ついでビニル系単量体を一括、分割或いは連続的のいずれかの方法で加え、水溶性高分子にグラフト重合することにより、コロイド状の水分散性樹脂が得られる。

重合開始剤は水素引拔性を有するものに限られる。例えば過硫酸塩として過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩が単独或いは還元剤と組み合わせてレドックス系開始剤として用いられる。又、硝酸又は硫酸セリウム第二アンモニウム塩が硝酸或いは硫酸と組み合わせて用いられる。過酸化水素は、例えば金属塩として2価の鉄イオンと組み合わせてレドックス系開始剤として用いられる。有機過酸化物としてはターシャリーブチルハイドロパーオキシドがその代表例であり

テンフローコーター、スピンコーター、ハケ塗り、ディップコート等通常用いられる塗布方法で塗布される。その際の塗布膜厚は乾燥膜厚として0.5  $\mu$ ～100  $\mu$ が望ましい。本発明の水分散性樹脂が前述の各種基材と密着性が十分でない場合は、その基材表面にアンダーコート処理又はコロナ放電処理などの前処理を行い、本発明の水分散性樹脂を塗布すれば良い。

この様に防曇処理した実用的な製品の例としては、浴室の窓及び鏡、自動車又は電車等の窓ガラス、眼鏡レンズ、ゴーグル、交通標識、農業用フィルム等の成形品或いはフィルム等である。

#### 〔作用〕

本発明に用いる水溶性高分子は水に対する親和性を保持し、防曇性を付与する成分であるが、耐水性がなく水で溶解し、耐久性がない。

これにメチル（メタ）アクリレートや（メタ）アクリロニトリルを主成分とするビニル単量体をグラフト重合してやることにより、水溶性高分子のグラフト膜が疎水化し、コロイド状の水分散性

、場合によってはロンガリット又はアスコロビン酸ナトリウムのような還元剤とともにレドックス系で使用される。

重合開始剤の使用量については特に制限はないが、通常はビニル系単量体100重量部に対して0.1～5.0重量部の範囲で用いられる場合が多い。

上記防曇性樹脂に必要な応じて添加剤を配合しても良い。例えば界面活性剤、消泡剤、濡れ剤、増粘剤等で作業性、塗工性、密着性、濡れ性等の観点から使用しても良いが、耐水性、耐久性の面から最低限に押さえる必要がある。又、防曇性を落とさないで硬度を高める等の目的から必要に応じて無機系のバインダーとしてシリカゲル、アルミナゾル、水ガラス等と混合して用いることができる。

本発明で得られた水分散性樹脂はそのまま或いは水で希釈して、或いは必要に応じて添加剤を加えて防曇性を付与したい無機ガラス、透明セラミック、プラスチック材料、金属等の表面にスプレー、或いはパーコーター、ロールコーター、カー

樹脂ができる。

このポリマーはもともと持っている水溶性高分子の親水基をそのまま保持しているので、水に対する親和性は失わない。一方、グラフトすることにより水溶性高分子は水溶性を失わないで耐水性は大巾に向上する。このため防曇性を保持したまま水に対する耐久性は損なわれず、目的とする防曇性の樹脂が得られる。

#### 〔実施例〕

次に、本発明を実施例に沿って更に詳しく説明するが、本発明は以下の例に特に限定されるものではない。

#### 〔実施例〕

##### 実施例 1

攪拌器、還流冷却器付きの反応器にポリビニルアルコールとしてクラレポアル117（蝕化度99%、重合度2000）22.5重量部を水 255重量部に溶解した水溶液と1N硝酸15重量部を入れ、攪拌しながら窒素ガス置換を十分行った後、これにメタクリル酸メチル22.5重量部を加えた。更に攪拌しながら